



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C01G 23/04, C08J 3/22</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/24289</p> <p>(43) 国際公開日 1997年7月10日(10.07.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03844</p> <p>(22) 国際出願日 1996年12月27日(27.12.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/351284 1995年12月27日(27.12.95) 特願平8/212296 1996年8月12日(12.08.96)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 トーケムプロダクツ (TOHKEM PRODUCTS CORPORATION)[JP/JP] 〒010 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 Akita, (JP) 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.)(JP/JP) 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番13号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 綱島 真(TUNASHIMA, Makoto)[JP/JP] 村岡和芳(MURAOKA, Kazuyoshi)[JP/JP] 山本浩司(YAMAMOTO, Kohji)[JP/JP] 〒010 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 株式会社 トーケムプロダクツ内 Akita, (JP)</p>	<p>宮下 進(MIYASITA, Susumu)[JP/JP] 佐久間泰(SAKUMA, Noburu)[JP/JP] 細川 優(HOSOKAWA, Masaru)[JP/JP] 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 大家邦久, 外(OHIE, Kunihisa et al.) 〒103 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: TITANIUM DIOXIDE REDUCED IN VOLATILE WATER CONTENT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND MASTERBATCH CONTAINING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 揮発水分量の少ない二酸化チタンとその製法およびこれを含有するマスターバッチ</p> <p>(57) Abstract Titanium dioxide particles are subjected to a surface treatment with a calcium salt and/or a silane coupling agent or with a combination of these with an aluminic salt, whereby titanium dioxide particles greatly reduced in volatile water content can be obtained. A masterbatch containing the resulting titanium dioxide particles can give high-quality products free from defects caused by bubbling during high-temperature processing.</p>		

(57) 要約

二酸化チタン粉末にカルシウム塩および/またはシランカップリング剤による表面処理、またはこれらの表面処理と共にアルミン酸塩を加えて表面処理することにより、揮発水分量を大幅に減少させた二酸化チタン粉末を得ることができる。この二酸化チタン粉末を含有したマスターバッチは高温加工時の気泡発生による欠陥のない高品質のものが得られる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SA	サウジアラビア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
AX	オースランド	GE	ジョージア	MC	モナコ	SI	スロベニア
BB	バハマ	GR	ギリシャ	MD	モルドバ	SK	スロバキア
BC	バルバドス	HN	ホンジュラス	MG	マダガスカル	SS	ス威士ランド
BD	バングラデシュ	IE	アイルランド	ML	マリ	TD	チャド
BE	ベルギー	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナファソ	JP	日本	MT	モナコ	TR	トルコ
BG	ブルガリア	KE	ケニア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	KR	韓国	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
BS	バハマ	KG	キルギス	NE	ニジェール	US	米国
BT	ブータン	KH	カンボジア	NL	オランダ	UY	ウルグアイ
BV	ベルモント	LA	ラオス	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CA	カナダ	LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド		
CC	ココス（キリング）			PE	ペルー		
CD	コンゴ（民主的）			PT	ポルトガル		
CF	中央アフリカ共和国			RO	ルーマニア		
CG	コンゴ（共和的）						
CH	スイス						
CN	中国						
CO	コロンビア						
CR	コスタリカ						
CU	キューバ						
DE	ドイツ						

明 細 書

揮発水分量の少ない二酸化チタンとその製法およびこれを含有するマスターバッチ

5

技 術 分 野

本発明は、揮発水分量が少なく、従って、合成樹脂製品等に練り込み加工処理する際に気泡の発生による品質不良の虞がない二酸化チタン粉末とその製造方法に関する。さらに本発明は、上記二酸化チタン粉末を熱可塑性樹脂に含有させてなるマスターバッチに関する。該マスターバッチは熱可塑性樹脂を着色成形加工する際に用いられ、高速高温加工性に優れ、均一で隠蔽性に優れる樹脂成型物、特に熔融押出ラミネートフィルム用に好適に用いられる。

15

背 景 技 術

二酸化チタン (TiO_2 : 以下、酸化チタンと略記する場合がある) は白色顔料や紫外線遮蔽剤等として知られており、プラスチック製品の着色剤や隠蔽剤などに広く利用されている。これら二酸化チタンや充填剤などの添加剤はプラスチックを加熱し熔融した状態で練り込まれるが、従来、プラスチックフィルムやシート等に用いられているポリオレフィン系プラスチック等の練込み温度は概ね 200°C 前後であり、エンジニアリング・プラスチックより低い。最近、生産性の向上を図るために、混合、練り込み、成形などの加工温度を 300°C 前後に高くして処理時間を短縮する傾向にある。また、製品の仕上げ形状等の精度に対する要求も厳しくなっている。このため、プラスチックに混合する二酸化チタン微粉末についても非常に厳しい物性が要求されている。

具体的には、プラスチック中での分散が容易であり、隠蔽力が高く、耐候および耐光性に優れ、しかも加工処理時にガス発生量の少ない二酸化チタン粉末が求められている。ところが、従来の二酸化チタン粉末は 200°C 前後の練込み温度ではガス発生による影響は目立たないが、これ

30

より高い加工処理温度になると酸化チタンの表面改質に用いた処理剤の有機成分が分解し、或いは結晶水の離脱などによりガス成分が気化して気泡を生じ、品質不良を招く問題が頻発している。

- ところで上記酸化チタンを用いて熱可塑性樹脂を着色加工する際に着色用組成物が用いられるが、この着色用組成物として従来から、顔料と分散剤とを混合した粉末状のドライカラー、常温液状の分散剤中に顔料を分散させたリキッドカラーまたはペーストカラー、常温固体状の樹脂に顔料を高濃度に分散させてペレット状やフレック状にしたマスターバッチ等が用いられている。中でも、取り扱いの容易さ、および使用時の作業環境保全に優れるマスターバッチが用いられることが多い。

前述したように、酸化チタンは優れた白さ・高隠蔽性・高着色力のため樹脂着色用白色顔料として多量に使用されているが、酸化チタンは本来親水性であり、従って、耐候性・疎水性・分散性等を向上するために無機あるいは有機物質による表面処理が行われている。

- 例えば、ポリオール系、ポリシロキサン系表面処理剤によって処理した酸化チタンがあるが、ポリオール系表面処理剤で表面処理を行った酸化チタンは、分散性は良いが、疎水化の効果は小さいので、水分の吸着が多く、係る表面処理酸化チタン、および熱可塑性樹脂を用いてなるマスターバッチも疎水性が小さいため、多くの水を含有しやすい。
- また、ポリシロキサン系処理剤で表面処理を行った酸化チタンは、疎水化の効果は優れているものの、酸化チタン表面と処理剤の化学的結合力が弱いため、これらの酸化チタンおよび熱可塑性樹脂を用いてマスターバッチを製造する際の混練条件や押出条件等により表面処理剤が剥離し、マスターバッチ中の酸化チタンの分散状態にバラツキが生じたり、疎水性が低下するために水の含有量が多くなる。

- 含水量が多いマスターバッチ、および熱可塑性樹脂を用いて着色樹脂成形物を製造しようとする、押し出し加工機の中でマスターバッチから発生した水分によってマスターバッチ、および熱可塑性樹脂等が滑つてしまい、分散不良を呈したり、あるいは水分が加工機の原料供給口側に戻ってきて、円滑に原料を供給できなくなると云う問題を有していた。

- 殊に、結晶水等の脱離が生じる280～350℃といった高温加工を要求される溶融押出ラミネートの分野においては、含水率は極めて重要であり、含水量が多くなるとフィルムを押出しする際に、水分が揮発し、フィルムに網目状の孔が空く現象、いわゆるレーシングが発生し、実用に供さ
- 5 なくなると云う問題点を有していた。

- 本発明は、従来の二酸化チタンにおける上記問題を解決したものであり、分散性および疎水性に富み、合成樹脂製品等に練り込み加工処理する際、高温加工時に発生する揮発水分量が少ない二酸化チタン粉末とその製造方法を提供することを目的とし、また高温加工時に発生する水分の少ないマ
- 10 スターバッチを提供することを目的とする。

さらに本発明は、好適な態様として、揮発水分量が少なくして色安定性の高いアナターゼ型二酸化チタンとその製造方法、および該アナターゼ型二酸化チタンを含有したマスターバッチを提供する。

15 発 明 の 開 示

本発明の二酸化チタンは、(1)200～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量が800ppm以下である二酸化チタンであり、(2)好ましくは揮発水分量が650ppm以下のものである。

- さらに本発明の二酸化チタンは、(3)6配位のイオン半径が0.6Å以上であって0.9Å以下の2価ないし3価の無着色陽イオンを結晶内に含有させることによって色安定性を高めたアナターゼ型二酸化チタンについて、200～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量を800ppm以下にしたものを含む。結晶内に導入される陽イオンとしてはアルミニウムイオンおよび亜鉛イオンが好ましく、(4)その導入量はアルミニウム0.02～
- 20 0.4wt%、亜鉛0.05～1.0wt%が適当である。(5)両者を導入する場合には、その合計量が0.02～1.0wt%であってアルミニウムの含有量が0.4wt%以下が適当である。また、(6)粒子の大きさは一次粒子の平均粒子径が0.01～1.0μmの範囲が適当である。

- また本発明によれば、(7)二酸化チタン粉末に、酸化カルシウム換算で
- 30 0.01～0.5wt%のカルシウム塩および/または0.05～3.0wt%の

シランカップリング剤を加えて処理することにより、200～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量を800ppm以下にした二酸化チタンを製造することを特徴とする二酸化チタンの製造方法が提供される。

- 上記製造方法は、(8)カルシウム塩および/またはシランカップリング剤と共にアルミナ換算で0.3wt%以下のアルミン酸塩を加えて処理する方法、(9)カルシウム塩による処理の後にシランカップリング剤により処理する方法、(10)カルシウム塩による処理の後にアルミン酸塩を加えて処理し、次いでシランカップリング剤で処理する方法、(11)アルミン酸塩を加えて処理した後にシランカップリング剤を加えて処理する方法を含む。
- 10 これらの製造方法において、(12)二酸化チタン粉末を水性スラリーとし、これにカルシウム塩等の上記表面処理剤を加えても良く、あるいは(13)二酸化チタン粉末を気流によって流動状態にし、これにカルシウム塩等の上記表面処理剤を加えても良い。

- なお、(14)カルシウム塩として塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウムまたは硝酸カルシウムが好適であり、(15)シランカップリング剤として、メチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシランが好適である。

- 20 さらに本発明の上記製造方法は、(16)シランカップリング剤に代えて、0.05～3.0wt%のトリエタノールアミンを用いても良く、また(17)カルシウム塩に代えて、酸化マグネシウム換算で0.01～0.5wt%のマグネシウム塩を用いても良い。(18)マグネシウム塩としては、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、またはヨウ化マグネシウムを用いることができる。この他に、(19)アルミン酸塩に代えて、シリカ換算で0.3wt%以下のケイ酸塩を用いても良い。

- また上記製造方法は、(20)表面処理後に200℃以上の温度下で乾燥ないし粉碎を行う方法、(21)乾燥後、有機分散剤の存在下で粉碎を行う方法を含む。この場合(22)有機分散剤としてシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル、多価アルコール、アルキルジシ
- 30

ラザンまたはアルカノールアミンの少なくとも１種を用いることができる。

- さらに本発明によれば、上記二酸化チタンを熱可塑性樹脂に含有させたマスターバッチが提供される。具体的には、(23) 200～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量が800ppm以下である二酸化チタンを熱可塑性樹脂に含有させたことを特徴とするマスターバッチが提供される。

- 本発明のマスターバッチは、(24)イオン半径が0.6Å以上であって0.9Å以下の２価ないし３価の無着色陽イオンを結晶内に有し、200～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量が800ppm以下であるアナターゼ型二酸化チタンを熱可塑性樹脂に含有させたことを特徴とするマスターバッチを含む。

- 上記マスターバッチは、(25)0.02～0.4wt%のアルミニウムまたは0.05～1.0wt%の亜鉛を結晶内に有する二酸化チタンを含有したマスターバッチ、(26)結晶内にアルミニウムおよび亜鉛を含有し、両者の合計量が0.02～1.0wt%であってアルミニウムの含有量が0.4wt%以下である二酸化チタンを含有したマスターバッチ、(27)一次粒子の平均粒子径が0.01～1.0μmである二酸化チタンを含有したマスターバッチを含む。

- さらに本発明のマスターバッチは、上記製造方法によって得た二酸化チタンを含有するものを含む。具体的には以下のものを含む。(28)二酸化チタン粉末に、酸化カルシウム換算で0.01～0.5wt%のカルシウム塩および/または0.05～3.0wt%のシランカップリング剤を加えて処理することにより、200～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量を800ppm以下にした二酸化チタンを熱可塑性樹脂に含有させたことを特徴とするマスターバッチ。(29)カルシウム塩および/またはシランカップリング剤による処理と共にアルミナ換算で0.3wt%以下のアルミン酸塩による処理を行った二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(30)カルシウム塩を加えて処理した後にシランカップリング剤を加えて処理した二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(31)カルシウム塩を加えて処理した後に、アルミン酸塩を加えて処理し、次いでシランカップリング剤を加えて処理した二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(32)アルミン

- 酸塩を加えて処理した後にシランカップリング剤を加えて処理した二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(33)二酸化チタン粉末を水性スラリーとし、これにカルシウム塩および/またはシランカップリング剤、或いは、これらとアルミン酸塩を添加して表面処理した二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(34)二酸化チタン粉末を気流によって流動状態にし、これにカルシウム塩および/またはシランカップリング剤、或いは、これらとアルミン酸塩を添加して表面処理した二酸化チタンを含有させたマスターバッチ。(35)カルシウム塩として塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウムまたは硝酸カルシウムを用いて処理した二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(36)シランカップリング剤として、メチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシランを用いて処理した二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(37)シランカップリング剤に代えて、0.05~3.0wt%のトリエタノールアミンを用いて処理した二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(38)カルシウム塩に代えて、酸化マグネシウム換算で0.01~0.5wt%のマグネシウム塩を用いて処理した二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(39)マグネシウム塩として、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、またはヨウ化マグネシウムを用いて処理した二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(40)アルミン酸塩に代えて、シリカ換算で0.3wt%以下のケイ酸塩を用いて処理した二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(41)表面処理後に200℃以上の温度下で乾燥ないし粉砕を行った二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(42)乾燥後、有機分散剤の存在下で粉砕を行った二酸化チタンを含有したマスターバッチ。(43)有機分散剤がシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイル、多価アルコール、アルキルジシラザンまたはアルカノールアミンの少なくとも1種であるマスターバッチ。(44)280~350℃での揮発水分量が1200ppm以下であることを特徴とするマスターバッチ。(45)溶融押出ラミネートフィルム用のマスターバッチであることを特徴とするマスターバッチ。

発明を実施するための最良の形態

(I) 本発明の二酸化チタン

- 本発明の二酸化チタン粉末は、200～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量が800ppm以下、好ましくは650ppm以下である。本発明の
- 5 二酸化チタン粉末は、200～350℃で分解ないし離脱する水分や有機成分を含む処理剤を使用せず、むしろ二酸化チタン表面の水酸基と結合する処理剤を用いることによって二酸化チタン粉末の表面の水酸基を固定し、加熱処理時の水蒸気の発生を抑制したものである。二酸化チタン粉末の主な揮発成分はその表面の水酸基であり、本発明はこれを粉末表面に固定す
- 10 ることにより加熱処理時の気体発生量を大幅に抑制した。

- 本発明の表面処理に用いる二酸化チタン粉末は、その製法は限定されず、硫酸法によって得た二酸化チタンでも良く、塩素法によって得た二酸化チタンでも良い。また結晶型も制限されず、ルチル型二酸化チタンでも良く、
- 15 またアナターゼ型二酸化チタンでも良い。二酸化チタンの粒度は用途に応じて適宜選択される。一般的に塗料、プラスチック、インキ、紙などに用いられる二酸化チタンは、平均粒径0.01～1.0μmが好ましく、さらに好ましくは0.1～0.5μmである。

- なお、アナターゼ型二酸化チタンは、結晶内に無着色陽イオンを結晶内に含有させることによって色安定性を高めたものを用いることができる。
- 20 一般に、二酸化チタン結晶には部分的な構造欠陥が多少なりとも存在し、この構造欠陥が多くなると化学的安定性が低下し、高温下で変色し易くなる。従来のアナターゼ型二酸化チタンはルチル型よりも色安定性が低い、この結晶内に陽イオンを導入して構造欠陥を補うことにより、白色度が高く、かつ高温処理下においても変色し難く、耐光性および耐侯性に優れた
- 25 アナターゼ型二酸化チタンを得ることができる。二酸化チタン結晶は6配位のチタンイオン(Ti^{4+})によって形成されていることから、結晶内に導入される陽イオンは、2価ないし3価であって6配位のチタンイオン(Ti^{4+})とイオン半径が近似し、かつ無着色であることが求められる。

- すなわち、かかる二酸化チタンは、6配位のチタンイオン(Ti^{4+})と近似した0.6Å以上～0.9Å以下のイオン半径を有し、2価ないし3価の無
- 30

着色陽イオンを二酸化チタン結晶内に含有させることにより色安定性を高めたアナターゼ型二酸化チタンである。なお、上記イオン半径は6配位の O^{2-} および F^{-} の半径をおおの1.26Åおよび1.19Åとし、これを基準にした値である。この条件に適する陽イオンは Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Mg^{2+} などである。なかでも効果および経済性の点からアルミニウムイオンおよび亜鉛イオンが好ましい。

その導入量はアルミニウム0.02~0.4wt%、亜鉛0.05~1.0wt%が適当である。両者を導入する場合には、その合計量が0.02~1.0%であってアルミニウムの含有量が0.4%以下が適当である。また、
10 二酸化チタン粒子の大きさは一次粒子の平均粒子径が0.01~1.0 μm の範囲が適当である。

このアルミニウムおよび/または亜鉛を結晶内にドーブしたアナターゼ型二酸化チタンは、硫酸チタンの加水分解によって得た含水二酸化チタンにアルミニウム化合物および/または水溶性亜鉛化合物を添加し、850~
15 1100℃で焼成することにより製造することができる。

(II)本発明の製造方法

本発明の表面処理した二酸化チタン粉末は、原料の二酸化チタン粉末を水性スラリーとし、これに以下の表面処理剤を添加し、反応後、乾燥する湿式製法によって得られる。あるいは、原料の二酸化チタン粉末を流動状態にし、これに以下の表面処理剤を噴霧し、反応させる乾式製法によって得られる。

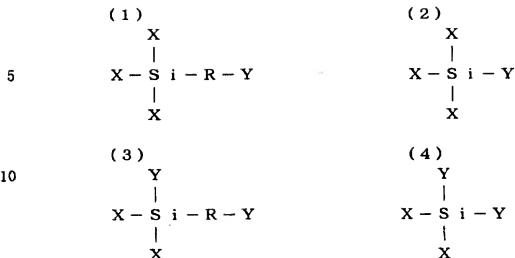
表面処理剤としては、カルシウム塩、シランカップリング剤が用いられ、更にこれらにアルミン酸塩を併用しても良い。また、カルシウム塩に代えてマグネシウム塩を用いることができ、シランカップリング剤に代えてトリエタノールアミン等を用いることができる。さらにアルミン酸塩に代えてケイ酸塩を用いても良い。
25

カルシウム塩としては200~350℃で分解せず、二酸化チタン粉末表面の水酸基と結合して脱水させるものが用いられる。具体的には塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、硝酸カルシウムなどが適当である。
30

カルシウム塩の添加量は、二酸化チタン固形分に対して酸化カルシウム (CaO) 換算で 0.01 ~ 0.5 wt% が適当である。上記カルシウム塩の添加量が 0.01 wt% 未満では表面処理が不十分であり、また添加量が 0.5 wt% より多いと Ca イオンが吸着されず、表面処理効果を発揮しないだけでなく、アルミン酸塩、ケイ酸塩など他の表面処理剤と併用された場合、複雑な塩を形成し不都合な作用を示す場合がある。カルシウム塩による表面処理の結果、二酸化チタンの表面が脱水され、カルシウムが結合した脱水生成物によって二酸化チタンの表面がコーティングされる。

二酸化チタン粉末表面の水酸基を固定する手段として、上記カルシウム塩に代えてシランカップリング剤を用いても良い。シランカップリング剤は酸化チタン表面の水酸基と反応することにより該水酸基を固定し、酸化チタンを疎水化すると共に分散性を向上する。シランカップリング剤による表面処理は、湿式製法の場合、原料の二酸化チタン粉末を水性スラリーとし、これにシランカップリング剤を添加して均一に攪拌した後に 30 分前後静置して熟成させ、乾燥することにより行われる。乾式製法では、流動状態の二酸化チタン粉末にシランカップリング剤を噴霧し、静置後、乾燥する。

このシランカップリング剤としては 200 ~ 350 °C で分解しにくいものが用いられる。具体的には、下記一般式 (1) ~ (4) に示す構造を有するものの、例えば、メチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリアルコキシシランやジフェニルジアルコキシシランなどのフェニルアルコキシシラン、およびジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどのジアルキルジアルコキシシラン等が挙げられる。下記一般式 (1) ~ (4) の有機官能性基のうち、メチル基、アミノ基を有するものが好ましく、なかでもジアルキルジアルコキシシランが適当であり、特にジメチルジメトキシシランが好ましい。



X: 加水分解性基

$\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-$, $\text{Cl}-$ など

R: 2 価の脂肪族鎖、2 価の芳香族鎖

Y: 有機官能基

メチル基、エチル基、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、
メルカプト基、アクリル基、メタクリル基等

シランカップリング剤の添加量は二酸化チタン固形分に対して 0.05
25 ~ 3.0wt% が適当であり、好ましくは 0.05 ~ 1.0wt%、さらに好ま
しくは 0.1 ~ 0.5wt%、最も好ましくは 0.1 ~ 0.3wt% が適当である。
この添加量が 0.05wt% より少ないと水酸基との結合が不十分になり、一
方、3.0wt% より多いとシランカップリング剤が縮合し、また表面処理効
果が飽和してコスト高となるので好ましくない。

30 また、表面処理した二酸化チタンを樹脂に配合した場合、シランカッ
プリング剤の添加量が 3.0wt% を越えると、樹脂の押出成形時にスリップを
起こして材料の吐出が不安定になり、着色組成物を安定に製造できなくな
る。特に、フィルムの場合は膜厚が不均一になったり、膜切れを起こし成
形不能となる。一方、シランカップリング剤の添加量が 0.1wt% 未満では、
35 酸化チタンへの疎水化の効果が小さく、マスターバッチ製造後の経時での
水分吸着が多くなり、従来と同様の問題が発生する。

カルシウム塩による表面処理とシランカップリング剤による表面処理を

- 併用することにより水酸基を粉末表面に確実に固定して気体発生量を一層抑制することができる。具体的には、二酸化チタン粉末に、酸化カルシウム換算で0.01～0.5wt%のカルシウム塩を加えて粉末表面をコーティングした後に、更に0.05～3.0wt%のシランカップリング剤を加えて
- 5 熟成させる。カルシウム塩を用いた表面処理とシランカップリング剤を用いた表面処理とは何れを先に行っても良いが、粉末表面への結合力(イオン結合)が強いカルシウム塩処理を先に行う方が、安定した処理状態を示すので、カルシウム塩による表面処理の後にシランカップリング剤による処理を行うと良い。
- 10 また、カルシウム塩による表面処理、シランカップリング剤による表面処理およびカルシウム塩とシランカップリング剤による表面処理に加えてアルミン酸塩による表面処理を行うことにより表面性状をさらに向上させることができる。アルミン酸塩としてはアルミン酸ナトリウム、アルミニウム塩としては硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム
- 15 などを用いることができる。カルシウム塩による表面処理の後にアルミン酸塩を添加することによりカルシウムの脱水生成物のコーティング上に重ねて含水アルミナのコーティングが形成される。これにより耐候性および隠蔽性が向上する。
- なお、含水アルミナは200～300℃で揮散する構造水を含むため、含水アルミナのコーティングを形成するには、その使用量をアルミナ(Al_2O_3)換算で0.3wt%以下にするのが適当であり、好ましくは0.01～0.2wt%が適当である。使用量が0.3wt%を越えると含水量が増え、加工時のトラブル等が発生し易い。
- 20 アルミン酸塩による表面処理を行った後に、更にシランカップリング剤を用いた表面処理を行うと良い。シランカップリング剤の表面処理によってアルミナコーティングの含水基が脱水されるので揮発水分量が一層少なくなる。
- アルミン酸塩に代えてケイ酸塩を用いても良い。なお、分散性に優れる点ではアルミン酸塩によるほうが好ましい。ケイ酸塩の使用量はアルミン酸塩と同様であり、二酸化チタン固形分に対して二酸化ケイ素(SiO_2)換算
- 30

で、0.3 wt% 以下が適当であり、0.01 ~ 0.2 wt% が好ましい。ケイ酸塩としては珪酸ナトリウム、ケイ素化合物として四塩化珪素、エチルシリケートなどを用いることができる。

- 5 カルシウム塩に代えてマグネシウム塩を用いることができる。マグネシウム塩を用いた処理によりカルシウム塩を用いた場合と同等の効果が得られる。

- 10 マグネシウム塩としては硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、またはヨウ化マグネシウムなどの水溶性マグネシウム塩を用いることができる。マグネシウム塩はカルシウム塩とほぼ同様の添加量を用いれば良く、二酸化チタン(固形分)に対して酸化マグネシウム(MgO)換算で0.01 ~ 0.5 wt% が適当である。

- さらにシランカップリング剤を用いた上記表面処理のいずれの場合にも、シランカップリング剤に代えて、チタンカップリング剤、シリコーンオイル、多価アルコール、アルキルジシラザンあるいはトリエタノールアミンなどのアルカノールアミンを用いても良い。これらトリエタノールアミンなどの添加量は、シランカップリング剤と同様に、二酸化チタン固形分に対して0.05 ~ 3.0 wt% が適当であり、好ましくは0.05 ~ 1.0 wt%、さらに好ましくは0.1 ~ 0.5 wt%、最も好ましくは0.1 ~ 0.3 wt% が
20 適当である。この添加量が0.05 wt% より少ないと水酸基との結合が不十分になり、一方、3.0 wt% より多いとシランカップリング剤自身が縮合し、また表面処理効果が飽和してコスト高となるので好ましくない。

- 上記表面処理を施した二酸化チタン粉末を濾過・乾燥し、解砕する。乾燥温度は200℃以上が適当であり、この乾燥時に200℃未満の温度範囲で気化するガス成分を除去する。また、カルシウム塩による表面処理を
25 施して乾燥した後、あるいは粉砕時にシランカップリング剤を加えればさらに揮発水分量を減少することができる。この場合の添加量はホスラリーの表面処理時の添加量と同じで良い。

- 30 粉砕時に添加する有機分散剤として、シランカップリング剤の代わりにチタンカップリング剤、シリコーンオイル、多価アルコール、あるいはア

ルカノールアミンを用いても良い。これらの有機分散剤の二酸化チタン表面の水酸基に対する作用は必ずしも明確ではないが、化学反応あるいは水素結合などにより表面水酸基の熱による脱離温度を高めるものと考えられる。

- 5 上記処理工程を経て得た二酸化チタン粉末は、200～350℃の温度下で気化する揮発成分量は800ppm以下、好ましくは650ppm以下であり、この温度下でプラスチックに練り込んだ場合でも、気泡の発生による影響を最小限に抑えることができる。

以上説明した主な表面処理方法を表1に纏めて示した。

- 10 なお、以下の各処理方法において、二酸化チタンに添加されるカルシウム塩、シランカップリング剤、アルミン酸塩、ケイ酸塩、トリエタノールアミン、マグネシウム塩の使用量は何れも固形分の二酸化チタンに対して、カルシウム塩が酸化カルシウム換算で0.01～0.5wt%、シランカップリング剤およびトリエタノールアミンが0.05～3.0wt%、アルミン酸
- 15 塩がアルミナ換算で0.3wt%以下、ケイ酸塩がシリカ換算で0.01～0.3wt%、マグネシウム塩が酸化マグネシウム換算で0.01～0.5wt%である。また、処理方法は湿式法でもよく、乾式法でも良い。処理後、乾燥、粉碎して目的の二酸化チタン粉末が得られる。必要に応じてpHの調整を行う。

表 1

No	二酸化チタンの表面処理	
	結晶内Al	表面処理方法 (wt%は酸化物換算)
1	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理
2	0.02-1.0wt%	0.05-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理
3	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.01-0.5wt%アルミン酸塩処理
4	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%アルミン酸塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理
5	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理
6	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理
7	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理
8	0.02-1.0wt%	0.05-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理
9	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.01-0.5wt%アルミン酸塩処理
10	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%アルミン酸塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理
11	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理
12	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理
13	0.02-1.0wt%	0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理
14	0.02-1.0wt%	0.01-0.3wt%アルミン酸塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理
15	0.02-1.0wt%	0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理
16	0.02-1.0wt%	0.05-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理
17	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%アルミン酸塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理
18	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理
19	0.02-1.0wt%	0.05-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理
20	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%アルミン酸塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理
21	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理
22	0.02-1.0wt%	0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理
23	0.02-1.0wt%	0.01-0.3wt%アルミン酸塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理
24	0.02-1.0wt%	0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理

(III) 上記二酸化チタンを含むマスターバッチ

本発明のマスターバッチに用いられる二酸化チタンは、200～350℃の加熱処理時の揮発水分量が800ppm以下、好ましくは650ppm以下であり、カルシウム塩、シランカップリング剤、これらに併用されるアルミン酸塩、カルシウム塩に代えて用いられるマグネシウム塩、シランカップリング剤に代えて用いられるトリエタノールアミンまたはアルミン酸塩に代えて用いられるケイ酸塩を用いて表面処理したものであって、具体的に

5 上記方法1～24によって表面処理したものである。

本発明のマスターバッチに使用される二酸化チタンの大きさは、平均粒径0.01～1.0μmが好ましく、0.1～0.5μmがさらに好ましい。結晶型はルチル型、アナターゼ型の何れでもよいが、白色度の点からはアナターゼ型が好ましい。

10

なお、シランカップリング剤等の有機処理剤による処理、アルミナ等の無機処理剤による処理の何れも行われていない場合には、酸化チタンの分散が極めて悪く、着色樹脂成型物中に凝集物が発生し、成形機のスクリーンメッシュの目詰まりなどを引き起こす。

15

本発明において用いられる熱可塑性樹脂としては、一般的な熱可塑性樹脂であるポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ナイロン樹脂などが挙げられる。溶融押出ラミネートの分野ではポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂が挙げられる。紙基材への溶融押出ラミネートには特にポリオレフィン系樹脂が好ましく、中でもポリエチレン系樹脂が好ましい。また、金属基材上への溶融押出ラミネートには特にポリエステル系樹脂が好ましく、中でもポリエチレンテレフタレートが好ましい。

20

本発明のマスターバッチは、熱可塑性樹脂100重量部に対して表面処理した上記二酸化チタンを10～400重量部、好ましくは100～300重量部、最も好ましくは150～250重量部配合したものである。

25

本発明のマスターバッチは、280～350℃での揮発水分量が1200ppm以下、好ましく800ppm以下、さらに好ましくは300℃での揮発水分量が600ppm以下である。280～350℃での揮発水分量

30

が 1 2 0 0 ppm よりも多いマスターバッチを用いて熱可塑性樹脂による着色樹脂成型物を得ようとする、先に述べた種々の問題が生じる。なお、上記揮発水分量は、上記二酸化チタン粉末の場合と同様に、カールフィッシャー式水分計を用い、窒素雰囲気下にて所定温度で発生する水分量である。

5

本発明のマスターバッチは、特に 2 8 0 ~ 3 5 0 °C という高温加工を要求される溶融押出ラミネートフィルムに好適に用いられ。溶融押出ラミネートフィルムは、基材（紙、金属等）との強固な密着性を要求されるために、上記のような高温加工が施される。

- 10 また本発明のマスターバッチには、上記成分以外に効果を阻害しない範囲で、他の任意の顔料、紫外線吸収剤など公知の添加剤を必要に応じて添加することができる。

本発明に係るマスターバッチの具体例を表 2 に示した。

表 2

No	二 酸 化 チ タ ン		樹脂
	結晶内A1	表面処理(酸化物換算)	
1	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理	熱可塑性樹脂
2	0.02-1.0wt%	0.05-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理	熱可塑性樹脂
3	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.01-0.5wt%アルミン酸塩処理	熱可塑性樹脂
4	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%アルミン酸処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理	熱可塑性樹脂
5	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理	熱可塑性樹脂
6	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理	熱可塑性樹脂
7	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理	熱可塑性樹脂
8	0.02-1.0wt%	0.05-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理	熱可塑性樹脂
9	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.01-0.5wt%アルミン酸塩処理	熱可塑性樹脂
10	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%アルミン酸処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理	熱可塑性樹脂
11	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理	熱可塑性樹脂
12	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理	熱可塑性樹脂
13	0.02-1.0wt%	0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理	熱可塑性樹脂
14	0.02-1.0wt%	0.01-0.3wt%アルミン酸塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理	熱可塑性樹脂
15	0.02-1.0wt%	0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%シランカップリング剤処理	熱可塑性樹脂
16	0.02-1.0wt%	0.05-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理	熱可塑性樹脂
17	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%アルミン酸処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理	熱可塑性樹脂
18	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%カルシウム塩処理 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理	熱可塑性樹脂
19	0.02-1.0wt%	0.05-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理	熱可塑性樹脂
20	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理後、 0.01-0.3wt%アルミン酸処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理	熱可塑性樹脂
21	0.02-1.0wt%	0.01-0.5wt%マグネシウム塩処理 0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理	熱可塑性樹脂
22	0.02-1.0wt%	0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理	熱可塑性樹脂
23	0.02-1.0wt%	0.01-0.3wt%アルミン酸塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理	熱可塑性樹脂
24	0.02-1.0wt%	0.01-0.3wt%ケイ酸塩処理後、 0.05-3.0wt%トリエタノールアミン処理	熱可塑性樹脂

(IV) 実施例

本発明の実施例を以下に示す。なお、実施例 1～24 において、揮発水分は二酸化チタン粉末を 200℃で 1 時間加熱脱水後、350℃で加熱し、揮発した水分量を測定した。なお加熱脱水は環状電気炉を用い、水分含有量はカルフィッシャー水分測定計(京都電子工業社製 MKC-210)を用いて測定した。

実施例 1

硫酸チタンを加水分解後、焼成して得られたアナターゼ型二酸化チタンを含む水性スラリー (TiO₂:濃度 500g/l) 2 リットルに、水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 8.5 に調整した後、ヘキサメタ燐酸钠ナトリウムを添加して二酸化チタンの分散スラリーとした。このスラリーをサンドミルで粉砕後、塩化カルシウム 2 水塩を CaO として 0.1 wt% (2.63g) 加えた。続いてスラリーを 60℃まで昇温後、アルミン酸ナトリウムを十分な攪拌状態の下で Al₂O₃ として 0.2 wt% 添加した。ついで、濃度 10 wt% の希硫酸を 30 分間で滴下してスラリーの pH を 7.0 に調整し、その状態で 60 分間攪拌を続けた。

このスラリーを真空濾過した後、水で洗浄し可溶性塩類を洗い流した。水洗された濾過ケーキを取り出し、水を加えて TiO₂ 濃度 400g/l のスラリーとしてから、スプレードライヤー(坂本技研製 R-2型)を用い、熱風の入口温度 250℃および出口温度 130℃で乾燥後、ハンマーミルで粉砕して本発明に係る表面改質二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 620 ppm であった。

25 実施例 2

実施例 1 において原料としてルチル型二酸化チタンを用いた以外は、同様の処理をして本発明方法による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 550 ppm であった。

30 実施例 3

- 実施例 1 において水洗された濾過ケーキを取り出し、乾燥前に水を加えて TiO_2 濃度 400 g/l のスラリーとしてから、シランカップリング剤として γ-アミノプロピルトリエトキシシランを TiO_2 に対して 0.5 wt% 添加した。この他は実施例 1 と同様の処理をして本発明の方法による
- 5 二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 480 ppm であった。

実施例 4

- 実施例 3 において、アルミン酸ナトリウムを添加せず、またシランカップリング剤としてメチルトリメトキシシランを用い、ハンマーミルで粉砕
- 10 後さらに 270℃ の加熱蒸気を用いたスチームマイクロナイザーで粉砕した。この他は実施例 3 と同様の処理をして本発明の方法による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 430 ppm であった。

実施例 5

- 実施例 1 において、乾燥した二酸化チタン粉末をハンマーミルで粉砕後、ヘンシェルミキサーに入れシランカップリング剤としてビニルトリエトキシシランを TiO_2 に対して 0.5 wt% 添加した。この他は実施例 1 と同様の処理をして本発明方法による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チ
- 20 ン粉末の揮発水分量は 480 ppm であった。

実施例 6

- 実施例 1 において、乾燥した二酸化チタン粉末をハンマーミルで粉砕し、さらに 270℃ の加熱蒸気を用いたスチームマイクロナイザーで粉砕後、
- 25 ヘンシェルミキサーに入れ、シランカップリング剤としてジメチルジメトキシシランを TiO_2 に対して 0.5 wt% 添加した。この他は実施例 1 と同様の処理をして本発明方法による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 455 ppm であった。

実施例 7

実施例 6 において、塩化カルシウムを用いない以外は同様の処理をして、本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 480 ppm であった。

5 実施例 8

実施例 1 において、アルミン酸ナトリウムを添加せず、乾燥した粉末をハンマーミルで粉碎後、さらに 270℃ の加熱蒸気を用いたスチームマイクロナイザーで粉碎し、このスチームマイクロナイザーの中に有機分散剤としてトリエタノールアミンを二酸化チタンに対して 0.5 wt% 添加した。

- 10 その他は実施例 1 と同様の処理をして本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 405 ppm であった。

実施例 9

実施例 1 において、乾燥した粉末をハンマーミルで粉碎後、さらに 270℃ の加熱蒸気を用いたスチームマイクロナイザーで粉碎し、このスチームマイクロナイザーの中に有機分散剤としてトリエタノールアミンを二酸化チタンに対して 0.5 wt% 添加した。その他は実施例 1 と同様の処理をして、本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 465 ppm であった。

20

実施例 10

実施例 1 において、アルミン酸ナトリウムに代えて、珪酸ナトリウム(水ガラス 3 号)を SiO_2 として 0.2 wt% 添加した以外は同様の処理をして、本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 640 ppm であった。

25

実施例 11

実施例 3 において、塩化カルシウムを加えず、かつアルミン酸ナトリウムに代えて珪酸ナトリウム(水ガラス 3 号)を SiO_2 として 0.2 wt% 添加し、またシランカップリング剤として、γ-アミノプロピルトリエトキ

30

シシランに代えてメチルトリメチキシシラン 0.5 wt% 添加した以外は同様の処理をして、本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 680 ppm であった。

5 実施例 1 2

実施例 3 において、シランカップリング剤として γ -アミノプロピルトリエトキシシランに代えてメチルトリメチキシシラン 0.5 wt% を用い、またアルミン酸ナトリウムに代えて珪酸ナトリウム (水ガラス 3 号) を SiO_2 として 0.2 wt% 用いた以外は同様の処理をして、本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 670 ppm であった。

15 実施例 1 3

実施例 3 において、シランカップリング剤として γ -アミノプロピルトリエトキシシランに代えてトリエタノールアミン 0.5 wt% を用い、またアルミン酸ナトリウムに代えて珪酸ナトリウム (水ガラス 3 号) を SiO_2 として 0.2 wt% 用いた以外は同様の処理をして、本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 655 ppm であった。

20 実施例 1 4

実施例 1 において、塩化カルシウムの添加率を CaO 換算で、0.1 wt% に代えて 0.5 wt% とし、かつアルミン酸ナトリウムを添加しない以外は同様の処理をして、本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 530 ppm であった。

25

25 実施例 1 5

実施例 3 において、塩化カルシウムおよびアルミン酸ナトリウムを加えず、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランに代えてメチルトリメチキシシラン 0.5 wt% 添加した以外は同様の処理をして、本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 505 ppm であった。

30

実施例 1 6

- 実施例 3 において、塩化カルシウムおよびアルミン酸ナトリウムを加えず、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランに代えてトリエタノールアミン 0.5 wt% 添加した以外は同様の処理をして、本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 530 ppm であった。

実施例 1 7

- 実施例 1 において、塩化カルシウムに代えて硫酸マグネシウムを MgO 換算で 0.5 wt% を用い、アルミン酸ナトリウムを用いない以外は同様の処理をして、本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 730 ppm であった。

実施例 1 8

- 実施例 1 において、塩化カルシウムに代えて硫酸マグネシウムを MgO 換算で 0.15 wt% (4.48g) を用いた。これ以外は実施例 1 と同様の処理をして本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 640 ppm であった。

実施例 1 9

- 実施例 4 において、塩化カルシウムに代えて硫酸マグネシウムを MgO 換算で 0.5 wt% を用いた。これ以外は同様の処理をして本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 580 ppm であった。

実施例 2 0

- 実施例 8 において、塩化カルシウムに代えて硫酸マグネシウムを MgO 換算で 0.5 wt% を用いた以外は同様の処理をして本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 575 ppm であった。

実施例 2 1

実施例 6 において、塩化カルシウムに代えて硫酸マグネシウムを MgO 換算で 0.5 wt% を用いた以外は同様の処理をして本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 680 ppm であった。

5

実施例 2 2

実施例 10 において、塩化カルシウムに代えて硫酸マグネシウムを MgO 換算で 0.5 wt% を用いた以外は同様の処理をして本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 670 ppm であった。

10

実施例 2 3

実施例 2 1 において、アルミン酸ナトリウムに代えて珪酸ナトリウム(水ガラス 3 号)を SiO_2 として 0.2 wt% 用いた以外は同様の処理をして、本発明による二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末の揮発水分量は 655 ppm であった。

15

上記実施例の結果を表 3 に示した、なお、比較試料として無処理の二酸化チタン粉末の揮発水分量を併せて示した。表 3 に示すように、表面処理を施さない比較試料の揮発水分量は 1300 ppm であるのに対して、本発明の表面処理を施したものは全て揮発水分が 640 ppm 以下である。この揮発水分量は、カルシウム塩による処理とシランカップリング剤による処理を併用すれば一層減少し、さらに、シランカップリング剤を含む加熱蒸気による粉碎を行えば最も減少させることができる。

20

表 3

実施 例No	Ca塩/Mg塩 酸化物換算量	シタン・アミン 添加量 %	7,8-ジヒドロ-2H- 酸化物換算量	乾燥～粉砕 処理等	揮発水分量 ppm
1	塩化Ca 0.1%	—	7,8-ジヒドロ-2H- 0.2%	乾燥後粉砕	620
2	塩化Ca 0.1%	—	7,8-ジヒドロ-2H- 0.2%	(ルチル型)	550
3	塩化Ca 0.1%	γ-アミノプロピル トリエタノールアミン 0.5%	7,8-ジヒドロ-2H- 0.2%	減過後、スリーに シランカップリング剤を 添加して乾燥	480
4	塩化Ca 0.1%	γ-アミノプロピル トリエタノールアミン 0.5%	—	乾燥後ミル粉砕 および蒸気粉砕	430
5	塩化Ca 0.1%	ビス(トリメチルシリル)エーテル 0.5%	7,8-ジヒドロ-2H- 0.2%	乾燥、ミル粉砕 後にシランカップリング 剤を添加	480
6	塩化Ca 0.1%	ジメチルアミン シタン 0.5%	7,8-ジヒドロ-2H- 0.2%	乾燥、ミル・蒸気 粉砕後シランカップ リング剤添加	455
7	—	ジメチルアミン シタン 0.5%	7,8-ジヒドロ-2H- 0.2%	乾燥、ミル・蒸気 粉砕後シランカップ リング剤添加	480
8	塩化Ca 0.1%	トリエタノールアミン 0.5%	—	乾燥、ミル粉砕 後にトリエタノールアミンを 添加して蒸気粉砕	405
9	塩化Ca 0.1%	トリエタノールアミン 0.5%	7,8-ジヒドロ-2H- 0.2%	乾燥、ミル粉砕 後にトリエタノールアミンを 添加して蒸気粉砕	465
10	塩化Ca 0.1%	—	ケイ酸Na 0.2%	乾燥後粉砕	640
11	—	γ-アミノプロピル トリエタノールアミン 0.5%	ケイ酸Na 0.2%	乾燥後粉砕	680
12	塩化Ca 0.1%	γ-アミノプロピル トリエタノールアミン 0.5%	ケイ酸Na 0.2%	乾燥後粉砕	670
13	塩化Ca 0.1%	トリエタノールアミン 0.5%	ケイ酸Na 0.2%	乾燥後粉砕	655
14	塩化Ca 0.5%	—	—	乾燥後粉砕	530
15	—	γ-アミノプロピル トリエタノールアミン 0.5%	—	乾燥後粉砕	505
16	—	トリエタノールアミン 0.5%	—	乾燥後粉砕	530
17	硫酸Mg 0.5%	—	—	乾燥後粉砕	730
18	硫酸Mg 0.15%	—	7,8-ジヒドロ-2H- 0.2%	乾燥後粉砕	640
19	硫酸Mg 0.5%	γ-アミノプロピル トリエタノールアミン 0.5%	—	乾燥後粉砕	580
20	硫酸Mg 0.5%	トリエタノールアミン 0.5%	—	乾燥後粉砕	575
21	硫酸Mg 0.5%	ジメチルアミン シタン 0.5%	7,8-ジヒドロ-2H- 0.2%	乾燥後粉砕	680
22	硫酸Mg 0.5%	—	ケイ酸Na 0.2%	乾燥後粉砕	670
23	硫酸Mg 0.5%	ジメチルアミン シタン 0.5%	ケイ酸Na 0.2%	乾燥後粉砕	655
比較	—	無 処 理	—	乾燥・粉砕	1300

(注) 添加量は二酸化チタン(固形分)に対するwt%

実施例 2 4

硫酸チタンを加水分解して得た含水二酸化チタンスラリーを濾過、洗浄後、二酸化チタン濃度が33%の水性懸濁液とし、この懸濁液1000g (TiO₂換算330g)に対して、炭酸カリウム1.3g、リン酸二アンモニウム0.7gと共に硫酸アルミニウムおよび硫酸亜鉛を、それぞれアルミニウム(Al)および亜鉛(Zn)として表4に示す導入量となるように加えた。この混合スラリーを乾燥後、加熱炉中に800℃で1時間静置後、960℃で3時間焼成し、粉碎して一次粒子の平均粒子径が0.20μmの二酸化チタン粉末を得た。この粉末はX線回折によりアナターゼ型二酸化チタンであることを確認した。これらの二酸化チタン粉末について以下の光安定性、白色度および熱安定性を測定し、その結果を表4に示した。さらに本実施例の二酸化チタン粉末について、実施例8と同様の表面処理を行った。この結果を表4にまとめて示した。表4に示すように、本実施例の二酸化チタンは光安定性および熱安定性に優れ、しかも白色度が高い。また揮発水分量も格段に少ない。

光安定性の評価方法

上記二酸化チタン粉末2gを水溶性メチロールメラミン樹脂塗料1.6mlに加えて混練した後に、アブリケータ(4mil)でガラス板に塗布し、乾燥させた。この板を平面上で回転させながら紫外線下に8時間曝し、ガラス板表面の色について紫外線照射前後の色差を測定した。測定にはJIS-Z-8722に規定された色差計を用い、色差の表示はJIS-Z-8730に規定されたハンター色差式に従った。

白色度の評価方法

上記二酸化チタン粉末5gをポリエチレン樹脂(三井石油化学工業社製ミツ402)45gに加えて、二本ロールを用い150℃で混練した後に1mm厚のシートに成型する。このシートの白色度を上記色差計を用い測定した。

熱安定性の評価方法

上記二酸化チタンを含むポリエチレンシートを小型マッフル炉を用い310℃で20分加熱した。そのシートを上記色差計を用い測定した。加熱前のシートととの色差をJIS-Z-8730に規定されたハンター色差式を用いて

算出した。

表 4

試料 No.	結晶内Al /Zn量(%)	平均粒 子径 μm	光安定 性色差 ΔE	白色度	熱安定 性色差 ΔE	Ca塩/Mg塩 添加量%	ジソ・アミン 添加量%	Alミン酸Na 添加量%	揮発水 量 ppm
1	Al:0.11	0.20	0.5	96.3	4.2	塩化Ca 0.1	メチルトリメチ シラン 0.5	—	420
2	Al:0.29	0.23	0.4	96.0	3.8				435
3	Zn:0.07	0.20	1.2	96.1	5.7				455
4	Zn:0.16	0.23	0.7	96.2	4.7				460
5	Al:0.02 Zn:0.12	0.21	1.1	96.3	5.3	塩化Ca 0.1	トリエタノール アミン 0.5	Alミン酸Na 0.2	490
6	Al:0.19 Zn:0.09	0.21	0.6	96.1	4.4				485
比較	—	0.20	2.2	95.9	9.1	無 処 理			1300

(注) Ca塩/Mg塩添加量、アルミン酸Na添加量は二酸化チタン(固形分)に対する

酸化物換算量(wt%)

5

実施例 2 5 ～ 4 6、比較例 1 ～ 2

低密度ポリエチレン(比重 0.917, MFR 7.0g/10min)と表5に示す表面処理を施した二酸化チタンを所定の配合比に混合し、混練機で加熱混合した後、冷却粉碎し、押出機により押出成形してペレット状のマスターバッチを得た。このマスターバッチについて種々の評価試験を行った。評価試験は以下の方法に従って行った。この結果を表5にまとめて示した。

なお、低密度ポリエチレンと表面処理二酸化チタンの配合量は、実施例 3 1 ではポリエチレン 3 0 wt%および二酸化チタン 7 0 wt%、実施例 3 2 ではポリエチレンと二酸化チタンが各々 5 0 wt%であり、その他はポリエチレン 4 0 wt%および二酸化チタン 6 0 wt%である。

15

水分測定法

得られたマスターバッチ 1 g をカールフィッシャー式水分計(平沼産業社製)を用いて各温度における水分の発生量(単位:ppm)を測定した。

分散性評価法

20 ラボプラストミル単軸押出機(東洋精機社製、軸長20mm)の出口に、40/80/120/500とメッシュが順次細くなるスクリーンを装着し、回転数 5 0 rpm、押出温度 3 0 0 °Cにて、低密度ポリエチレン(比重0.916, MFR 9.0g/10min)とマスターバッチを 1 : 1 に配合したペレットを通し、通し始めたときの初期圧力(P1)を求め、前記 1 : 1 に配合したペレットを所定量

(該ペレット中に酸化チタンを360g含有する量)を通過させた時の終了圧力(P2)を求める。この圧力差 $\Delta P = P_2 - P_1$ が小さいほど酸化チタンの分散性が良好である。

Tダイフィルム成膜性

- 5 上記マスターバッチ 6.7 wt%、低密度ポリエチレン(比重0.918, MFR 4.0g/10min) 3.3 wt%を配合し、Tダイフィルム成形機(東洋精機社製)を用い、成形温度 280℃、300℃、350℃で、それぞれ膜厚 30 μ m の Tダイフィルムを作成し、成膜性(外観)を評価した。なお、実施例 37 の場合は、マスターバッチを 5.7 wt%、低密度ポリエチレン 4.3 wt%、実施
- 10 例 38 の場合は、マスターバッチを 8.0 wt%、低密度ポリエチレン 2.0 wt% とした。

成膜性評価はレーシングの有無等を目視観察して評価した。表中、◎、○、△および×の記号はおのこの以下の評価を表す。

◎：レーシング、発泡全くなし、○：レーシング、発泡若干有り

- 15 △：レーシング、発泡有り、 ×：レーシング、発泡が顕著で成膜不能

表 5

No.	シテンカップ リング剤 トリエタノールアミン 処理量	Ca塩 Mg塩 処理量	Tルミナ シリカ 処理量	分散性 ΔP kg/cm ²	マスターバッチ中水分量 (ppm)			Tダ'イフォーム成膜性			
					280℃	300℃	350℃	280℃	300℃	350℃	
実 施 例	25	メチルトリメトキシ シテン 0.5%	塩化Ca 0.3%	—	9	470	505	545	◎	◎	◎
	26	γ-アミノプロピル トリメトキシシテン 0.5%	塩化Ca 0.3%	—	9	310	358	403	◎	◎	◎
	27	メタクリルシテン* 0.5%	塩化Ca 0.3%	—	29	345	377	400	◎	◎	◎
	28	エトキシシテン** 0.5%	塩化Ca 0.3%	—	5	350	414	455	◎	◎	◎
	29	メチルトリメトキシ シテン 0.5%	塩化Ca 0.24%	Tルミナ 0.2%	34	591	653	682	◎	◎	○
	30	γ-アミノプロピル トリメトキシシテン 0.5%	塩化Ca 0.24%	Tルミナ 0.2%	13	621	771	810	◎	◎	△
	31	γ-アミノプロピル トリメトキシシテン 0.5%	塩化Ca 0.24%	Tルミナ 0.2%	11	720	850	1000	◎	◎	△
	32	γ-アミノプロピル トリメトキシシテン 0.5%	塩化Ca 0.24%	Tルミナ 0.2%	12	510	630	740	◎	◎	△
	33	— — —	塩化Ca 0.3%	Tルミナ 0.2%	20	470	601	730	◎	◎	△
	34	シロキサン 0.2%	塩化Ca 0.3%	—	5	451	496	635	◎	◎	△
	35	シロキサン 0.3%	塩化Ca 0.24%	Tルミナ 0.2%	14	456	502	698	◎	◎	△
	36	トリエタノールアミン 0.3%	塩化Ca 0.3%	—	7	380	425	515	◎	◎	◎
	37	ジメチルジメトキシ シテン 0.5%	塩化Ca 0.3%	—	9	330	380	413	◎	◎	◎
	38	ジメチルジメトキシ シテン 0.5%	塩化Ca 0.24%	Tルミナ 0.2%	8	490	588	635	◎	◎	○
	39	ジメチルジメトキシ シテン 0.5%	— — —	Tルミナ 0.2%	10	520	610	650	◎	◎	○
	40	— — —	塩化Ca 0.1%	シリカ 0.2%	30	530	680	781	◎	◎	△
	41	メチルトリメトキシシテン 0.5%	— — —	シリカ 0.2%	25	630	720	830	◎	◎	△
	42	— — —	塩化Ca 0.5%	—	48	440	570	710	◎	◎	△
	43	メチルトリメトキシシテン 0.5%	— — —	—	15	510	540	585	◎	◎	○
	44	— — —	硫酸Mg 0.5%	—	55	460	590	730	◎	◎	△
	45	ビニルトリメトキシ シテン 0.5%	塩化Ca 0.1%	Tルミナ 0.2%	14	562	631	724	◎	◎	△
	46	— — —	硫酸Mg 0.15%	Tルミナ 0.2%	38	530	625	740	◎	◎	△
比 較 例	1	— — —	— — —	Tルミナ 0.6%	23	1100	1484	2200	△	△	×
	2	トリメチルホスフィン 0.3%	— — —	Tルミナ 0.3%	214	1250	1452	2100	△	△	×

メタクリルシラン * : γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン エトキシシラン ** : γ-エトキシドキシプロピルトリメトキシシラン

表5に示すように、本実施例のマスターバッチは、280～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量が何れも1000ppm以下であり、大部分は300～500ppm台である。一方、比較例の揮発水分量は1100～2200ppmであり、本実施例のものは格段に揮発水分量が少ないものであった。

また、フィルムの成膜性は、本実施例の大部分についてレーシングおよび発泡が全く認められず、350℃において、これらの不都合が一部に発生したが成膜不能のものはなかった。一方、比較例は成膜性に劣り、350℃では何れも成膜不能であった。

次に、実施例34、35において300℃で押出作成したTダイフィルム(膜厚30μ)について、測色機(クボリ社製)を用いて、各波長における透過率を測定したところ表6の結果が得られた。表6に示すように、透過率が大きいほど隠蔽性が劣るが、本実施例は何れも透過率が2.01～2.53と低く、隠蔽性の良いことが確認された。

表 6

波長	440nm	540nm	560nm	580nm	600nm
実施例 34	2.20	2.44	2.41	2.48	2.53
実施例 35	2.01	2.20	2.26	2.34	2.38

産業上の利用可能性

本発明によれば、200～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量が800ppm以下の二酸化チタン粉末が提供される。この二酸化チタン粉末はプラスチックに添加して上記温度下で練り込む場合に揮発水分量が極めて少ないので気泡による品質低下を生じる虞がない。従って、耐候性および耐光性に優れ、寸法精度の高い高品質の製品を得ることができる。この二酸化チタン粉末は本発明の製造方法により容易に製造することができる。

さらに本発明によれば、上記表面処理した二酸化チタンを用いることにより疎水性、分散性、高温加工性に優れ、上記加熱処理温度下での揮発水分量が1200ppm、好ましくは800ppm以下の高品質のマスターバッチ

が得られる。

請 求 の 範 囲

(1) 200～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量が800ppm以下である二酸化チタン。

5 (2) 上記揮発水分量が650ppm以下である請求項1の二酸化チタン。

(3) 6配位のイオン半径が0.6Å以上であって0.9Å以下の2価ないし3価の無着色陽イオンを結晶内に有し、200～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量が800ppm以下であるアナターゼ型二酸化チタン。

(4) 0.02～0.4wt%のアルミニウムまたは0.05～1.0wt%の
10 亜鉛を結晶内に有する請求項3の二酸化チタン。

(5) 結晶内にアルミニウムおよび亜鉛を含有し、両者の合計量が0.02～1.0wt%であってアルミニウムの含有量が0.4wt%以下である請求項3の二酸化チタン。

(6) 一次粒子の平均粒子径が0.01～1.0μmである請求項3の二
15 酸化チタン。

(7) 二酸化チタン粉末に、酸化カルシウム換算で0.01～0.5wt%のカルシウム塩および/または0.05～3.0wt%のシランカップリング剤を加えて処理することにより、200～350℃の加熱処理温度下での揮発水分量を800ppm以下にした二酸化チタンを製造することを特徴とする二酸化チタンの製造方法。
20

(8) カルシウム塩および/またはシランカップリング剤による処理と共にアルミナ換算で0.3wt%以下のアルミン酸塩による処理を行う請求項7の製造方法。

(9) カルシウム塩を加えて処理した後にシランカップリング剤を加えて
25 処理する請求項7の製造方法。

(10) カルシウム塩を加えて処理した後に、アルミン酸塩を加えて処理し、次いでシランカップリング剤を加えて処理する請求項7の製造方法。

(11) アルミン酸塩を加えて処理した後にシランカップリング剤を加えて処理する請求項7の製造方法。

30 (12) 二酸化チタン粉末を水性スラリーとし、これにカルシウム塩お

および/またはシランカップリング剤、或いはアルミン酸塩を添加して処理する請求項 7 または 8 の製造方法。

- (13) 二酸化チタン粉末を気流によって流動状態にし、これにカルシウム塩および/またはシランカップリング剤、或いはアルミン酸塩を添加して処理する請求項 7 または 8 の製造方法。

(14) カルシウム塩として塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウムまたは硝酸カルシウムを用いる請求項 7 ~ 13 のいずれかの製造方法。

- 10 (15) シランカップリング剤として、メチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシランを用いる請求項 7 ~ 13 のいずれかの製造方法。

- 15 (16) シランカップリング剤に代えて、0.05 ~ 3.0 wt% のトリエタノールアミンを用いる請求項 7 ~ 13 のいずれかの製造方法。

(17) カルシウム塩に代えて、酸化マグネシウム換算で 0.01 ~ 0.5 wt% のマグネシウム塩を用いる請求項 7 ~ 13 のいずれかの製造方法。

- 20 (18) マグネシウム塩として、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、またはヨウ化マグネシウムを用いる請求項 17 の製造方法。

(19) アルミン酸塩に代えて、シリカ換算で 0.3 wt% 以下のケイ酸塩を用いる請求項 8、9 ~ 13 のいずれかの製造方法。

- 25 (20) 処理後に 200℃以上の温度下で乾燥ないし粉碎を行う請求項 7 の製造方法。

(21) 乾燥後、有機分散剤の存在下で粉碎を行う請求項 20 の製造方法。

- 30 (22) 有機分散剤がシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイル、多価アルコール、アルキルジシラザンまたはアルカノールアミンの少なくとも 1 種である請求項 21 の製造方法。

(23) 200~350℃の加熱処理温度下での揮発水分量が800 ppm以下である二酸化チタンを熱可塑性樹脂に含有させたことを特徴とするマスターバッチ。

- 5 (24) 6配位のイオン半径が0.6 Å以上であって0.9 Å以下の2価ないし3価の無着色陽イオンを結晶内に有し、200~350℃の加熱処理温度下での揮発水分量が800 ppm以下であるアナターゼ型二酸化チタンを熱可塑性樹脂に含有させたことを特徴とするマスターバッチ。

- (25) 0.02~0.4 wt%のアルミニウムまたは0.05~1.0 wt%の亜鉛を結晶内に有する二酸化チタンを含有した請求項24のマスターバッチ。
10

(26) 結晶内にアルミニウムおよび亜鉛を含有し、両者の合計量が0.02~1.0 wt%であってアルミニウムの含有量が0.4 wt%以下である二酸化チタンを含有した請求項24のマスターバッチ。

- (27) 一次粒子の平均粒子径が0.01~1.0 μmである二酸化チタンを含有した請求項24のマスターバッチ。
15

- (28) 二酸化チタン粉末に、酸化カルシウム換算で0.01~0.5 wt%のカルシウム塩および/または0.05~3.0 wt%のシランカップリング剤を加えて処理することにより、200~350℃の加熱処理温度下での揮発水分量を800 ppm以下にした二酸化チタンを熱可塑性樹脂に含有させたことを特徴とするマスターバッチ。
20

(29) カルシウム塩および/またはシランカップリング剤による処理と共にアルミナ換算で0.3 wt%以下のアルミン酸塩により処理を行った二酸化チタンを含有した請求項28のマスターバッチ。

- (30) カルシウム塩を加えて処理した後にシランカップリング剤を加えて処理した二酸化チタンを含有した請求項28のマスターバッチ。
25

(31) カルシウム塩を加えて処理した後に、アルミン酸塩を加えて処理し、次いでシランカップリング剤を加えて処理した二酸化チタンを含有した請求項28のマスターバッチ。

- (32) アルミン酸塩を加えて処理した後にシランカップリング剤を加えて処理した二酸化チタンを含有した請求項28のマスターバッチ。
30

(33) 二酸化チタン粉末を水性スラリーとし、これにカルシウム塩および/またはシランカップリング剤、或いは、これらとアルミン酸塩を添加して処理した二酸化チタンを含有した請求項28または29のマスターバッチ。

- 5 (34) 二酸化チタン粉末を気流によって流動状態にし、これにカルシウム塩および/またはシランカップリング剤、或いは、これらとアルミン酸塩を添加して処理した二酸化チタンを含有させた請求項28または29のマスターバッチ。

- (35) カルシウム塩として塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウムまたは硝酸カルシウムを用いて処理した二酸化チタンを含有した請求項28～34のいずれかのマスターバッチ。

- (36) シランカップリング剤として、メチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシランを用いて処理した二酸化チタンを含有した請求項28～32、33、34のいずれかのマスターバッチ。

- (37) シランカップリング剤に代えて、0.05～3.0wt%のトリエタノールアミンを用いて処理した二酸化チタンを含有した請求項28～32、33、34のいずれかのマスターバッチ。

- 20 (38) カルシウム塩に代えて、酸化マグネシウム換算で0.01～0.5wt%のマグネシウム塩を用いて処理した二酸化チタンを含有した請求項28～34のいずれかのマスターバッチ。

- (39) マグネシウム塩として、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、またはヨウ化マグネシウムを用いて処理した二酸化チタンを含有した請求項38のマスターバッチ。

- 25 (40) アルミン酸塩に代えて、シリカ換算で0.3wt%以下のケイ酸塩を用いて処理した二酸化チタンを含有した請求項29、31～34のいずれかのマスターバッチ。

- (41) 表面処理後に200℃以上の温度下で乾燥ないし粉碎を行った二酸化チタンを含有した請求項28のマスターバッチ。

(42) 乾燥後、有機分散剤の存在下で粉碎を行った二酸化チタンを含む請求項41のマスタバッチ。

- (43) 有機分散剤がシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル、多価アルコール、アルキルジシラザンまたはアルカノールアミンの少なくとも1種である請求項42のマスタバッチ。
- 5

(44) 280～350℃での揮発水分量が1200ppm以下であることを特徴とする請求項23、24、28のいずれかのマスタバッチ。

(45) 溶融押出ラミネートフィルム用のマスタバッチであることを特徴とする請求項23、24、28のいずれかのマスタバッチ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C01G23/04, C08J3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08J3/00-28, C01G23/04-08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-221640, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),	7, 15, 28, 36
Y	August 31, 1993 (31. 08. 93), Detailed description of the invention, paragraphs (0010), (0011) & US, 5411761, A	20-22, 41-43, 45
Y	JP, 3-50120, A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), March 4, 1991 (04. 03. 91), Claim 3 (Family: none)	22, 43
A	JP, 62-43457, A (Rhone-Poulenc Fibres), February 25, 1987 (25. 02. 87), Full specifications & DE, 3619884, A & BE, 904912, A & GB, 2176492, A & FR, 2583424, A & NL, 8601479, A & LU, 86466, BR, 8603013, A & US, 4710535, A & CN, 8603842, A & ES, 8801344, A & CH, 667878, A & CA, 1276345, C & IT, 1191807, B	1 - 45
A	JP, 07-53216, A (Titan Kogyo K.K.), February 28, 1995 (28. 02. 95),	1 - 45

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 11, 1997 (11. 03. 97)

Date of mailing of the international search report

March 25, 1997 (25. 03. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03844

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claim (Family: none)	
A	JP, 07-138020, A (Neturen Co., Ltd.), May 30, 1995 (30. 05. 95), Claim (Family: none)	1 - 45
A	JP, 54-101795, A (Tosoh Corp.), August 10, 1979 (10. 08. 79), Claim & DE, 2903487, A & GB, 2013638, A & FR, 2415649, A & US, 4247708, A	1 - 45
A	JP, 7-315839, A (Kerr-McGee Chemical Corp.), December 5, 1995 (05. 12. 95), Claim & US, 5332433, A & EP, 654508, A1 & AU, 9478979, A & SK, 9401429, A & CA, 2136512, A & FI, 9405522, A & BR, 9404714, A & CZ, 9402883, A3 & ZA, 9409340, A	1 - 45
A	JP, 07-504932, A (Merck Patent GmbH.), June 1, 1995 (01. 06. 95), Claim & WO, 9319131, A1 & CN, 1076707, A & FI, 9404430, A & EP, 632821, A1 & CZ, 9402322, A3 & US, 5540769, A	1 - 45

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C01G23/04, C08J3/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C08J3/00-28, C01G23/04-08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 5-221640, A (信越化学工業株式会社) 31. 8月, 1993 (31. 08. 93), 発明の詳細な説明【0010】及び【0011】欄&US, 541 1761, A	7, 15, 28, 36 20-22, 41-43, 45
Y	J P, 3-50120, A (石原産業株式会社) 04. 3月, 1991 (04. 03. 91), 特許請求の範囲第3項 (ファミリーなし)	22, 43

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 03. 97

国際調査報告の発送日

25.03.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区蔵が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺本 光生

印

4 F

9350

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 62-43457, A (ローヌブーラン フィブル) 25. 2月. 1987 (25. 02. 87), 明細書全文&DE, 3619884, A&BE, 904912, A&GB, 2176492, A&FR, 2583424, A&NL, 8601479, A&LU, 86466, BR, 8603013, A&US, 4710535, A&CN, 8603842, A&ES, 8801344, A&CH, 667878, A&CA, 1276345, C&IT, 1191807, B	1-45
A	J P, 07-53216, A (チタン工業株式会社) 28. 2月. 1995 (28. 02. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-45
A	J P, 07-138020, A (高周波熱線株式会社) 30. 5月. 1995 (30. 05. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-45
A	J P, 54-101795, A (東洋曹達工業株式会社) 10. 8月. 1979 (10. 08. 79), 特許請求の範囲&DE, 2903487, A&GB, 2013638, A&FR, 2415649, A&US, 4247708, A	1-45
A	J P, 7-315839, A (カーマックギー ケミカル コーポレーション) 05. 12月. (05. 12. 95), 特許請求の範囲&US, 5332433, A&EP, 654508, A1&AU, 9478979, A&SK, 9401429, A&CA, 2136512, A&FI, 9405522, A&BR, 9404714, A&CZ, 9402883, A3&ZA, 9409340, A	1-45
A	J P, 07-504932, A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフティング) 01. 6月. 1995 (01. 06. 95), 特許請求の範囲&WO, 9319131, A1&CN, 1076707, A&FI, 9404430, A&EP, 632821, A1&CZ, 9402322, A3&US, 5540769, A	1-45